



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

BSKB
(703)205-8000
0171-1074PUS1
4/5/04
OSAKA utuo
new
1061

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 0 月 2 0 日

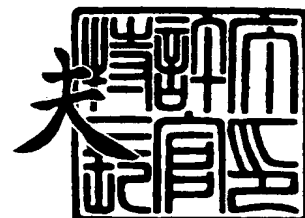
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 5 8 9 1 0
[ST. 10/C]: [J . P 2 0 0 3 - 3 5 8 9 1 0]

出 願 人
Applicant(s): 学 校 法 人 早 稲 田 大 学

2 0 0 4 年 3 月 1 5 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 0 2 0 5 7 3

【書類名】 特許願
【整理番号】 15428
【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特許出願
【提出日】 平成15年10月20日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H01F 10/16
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区大久保三丁目 4 番 1 号 学校法人早稲田大学理工学
部内
 【氏名】 逢坂 哲彌
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区大久保三丁目 4 番 1 号 学校法人早稲田大学理工学
総合研究センター内
 【氏名】 横島 時彦
【特許出願人】
 【識別番号】 899000068
 【氏名又は名称】 学校法人早稲田大学
【代理人】
 【識別番号】 100079304
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小島 隆司
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114513
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 重松 沙織
【選任した代理人】
 【識別番号】 100120721
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小林 克成
【選任した代理人】
 【識別番号】 100124590
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石川 武史
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-305773
 【出願日】 平成14年10月21日
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-379376
 【出願日】 平成14年12月27日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003207
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【物件名】 新規性の喪失の例外証明書 1
 【援用の表示】 特願 2 0 0 2 - 3 0 5 7 7 3 につき提出のものと変更の必要の無い
為省略する。

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

主成分として Co と Fe とを含有する合金からなる軟磁性薄膜を製造する方法であって、陰極室と、隔膜又は塩橋によってこの陰極室と電荷移動可能に但し Fe イオンの透過を阻止するように隔離された陽極室とを有するめっき槽を使用し、上記陰極室に Co イオンと 2 価の Fe イオンとを含むめっき液を収容し、このめっき液に被めっき物を浸漬すると共に、上記陽極室に電解液を収容し、この電解液にアノードを浸漬して電気めっきすることを特徴とする軟磁性薄膜の製造方法。

【請求項 2】

主成分として Co と Fe とを含有する合金からなる軟磁性薄膜を製造する方法であって、Co イオンと 2 価の Fe イオンとを含むめっき液を用い、このめっき液に被めっき物と溶解性アノードを浸漬して電気めっきすることを特徴とする軟磁性薄膜の製造方法。

【請求項 3】

上記電気めっきをパルス電流にて行うことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の軟磁性薄膜の製造方法。

【請求項 4】

電気めっきにより膜を成膜後、更に、この膜を $100 \sim 550^{\circ}\text{C}$ の温度で熱処理することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の軟磁性薄膜の製造方法。

【請求項 5】

軟磁性薄膜の Co 及び Fe の含有量が、 $5 \text{ at} \% \leq \text{Co} \leq 70 \text{ at} \%$ 、 $30 \text{ at} \% \leq \text{Fe} \leq 95 \text{ at} \%$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の軟磁性薄膜の製造方法。

【請求項 6】

軟磁性薄膜の飽和磁束密度が 2.0 T 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の軟磁性薄膜の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の方法により製造した軟磁性薄膜。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 軟磁性薄膜の製造方法及び軟磁性薄膜

【技術分野】

【0001】

本発明は、主成分としてCoとFeとを含有する軟磁性薄膜の製造方法及び軟磁性薄膜に関する。

【背景技術】

【0002】

軟磁性薄膜は、薄膜磁気ヘッドや薄膜インダクタ、薄膜トランスなどの電子工業分野で用いられる電子部品に幅広く用いられている。特に、薄膜磁気ヘッドにより高密度磁気記録を行うためには、記録ビットの縮小化が必要となり、そのためには薄膜磁気ヘッドが強い書き込み磁界を発生するものであることが必要であるため、薄膜磁気ヘッドに用いられる軟磁性薄膜は高い飽和磁束密度(Bs)を有する軟磁性材料を用いて形成する必要がある。また、薄膜インダクタ、薄膜トランスにおいても、小型化及び薄膜化を実現するために、薄膜磁気ヘッド同様高い飽和磁束密度を有する軟磁性材料が求められている。

【0003】

高飽和磁束密度を有する磁性薄膜としては、例えば、下記特許文献1には、電気めっき法により飽和磁束密度が1.7～2.1TであるCoNiFe軟磁性薄膜を製造する方法が、下記特許文献2には、電気めっき法により飽和磁束密度が2～2.3TであるCoFeNi軟磁性膜を製造する方法が示されている。

【0004】

近年、磁気記録の高密度化などを目的として、軟磁性薄膜として従来使用されてきたNiFeを主成分とする合金又はCoNiFeを主成分とする合金に比べて高い飽和磁束密度を有するCoFeを主成分とする合金を用いることが検討されている。

【0005】

CoFe合金の飽和磁束密度に関しては、下記非特許文献1に詳細に示されており、理論的には、その組成が、 $5\text{ at}\% \leq \text{Co} \leq 70\text{ at}\%$ 、 $30\text{ at}\% \leq \text{Fe} \leq 95\text{ at}\%$ のときに、飽和磁束密度が2.2T以上となり、特に、Coが約35at%、Feが約65at%のときに、最も飽和磁束密度が高く、約2.4Tとなることが示されている。また、下記非特許文献2には、電気めっき法によって形成されたCoが約90at%、Feが約10at%のCoFe合金膜の飽和磁束密度が、ほぼ1.9Tであることが記載されている。

【0006】

一方、下記非特許文献3には、Coが約35at%、Feが約65at%のCoFe合金膜が示されている。しかしながら、この膜は、最も高い飽和磁束密度を示すとされる組成を有するにもかかわらず、その飽和磁束密度は約2.0Tであり、期待される高い飽和磁束密度が達成できていない。この理由は、めっき浴中の2価のFeイオンが酸化されてしまうことが原因と考えられている。

【0007】

このような2価のFeイオンの酸化を抑えてCoFe合金膜を形成する方法としては、例えば、下記特許文献3に、電気めっき液にアスコルビン酸、次亜リン酸、ジメチルアミンボラン、チオ尿素、又はそれらの塩、誘導体などの還元剤を添加することにより、2価のFeイオンが酸化されることを防止、又は酸化されてしまって生成した3価のFeイオンを2価に還元してCoFe合金膜を製造する方法が記載されているが、この方法でも十分な飽和磁束密度を有するCoFe合金膜は得られていない。

【0008】

また、我々は、特願2002-153252号において、2価のFeイオンの酸化を防止するために、めっき液中にホウ素系還元剤を添加してCoFe合金膜を形成することを報告している。しかしながら、これらの方法では、Co、Fe以外に還元剤に由来するホウ素等の非金属成分がCoFe合金膜に混入してしまうため、膜の飽和磁束密度が低下し

てしまい、やはり本来 CoFe 合金膜が有する飽和磁束密度を得ることができていない。

【0009】

【特許文献1】特許第2821456号公報

【特許文献2】特開2000-322707号公報

【特許文献3】特開平6-96949号公報

【非特許文献1】R. M. Bozorth 著, "Ferromagnetism",
D. Van Nostrand Co. Inc., N. Y., 1951年

【非特許文献2】IEEE. Trans. Magn., 1987年, 第23巻,
p. 2981

【非特許文献3】IEEE. Trans. Magn., 2000年, 第36巻,
p. 3479

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、主成分として Co と Fe とを含有する合金からなる軟磁性薄膜を、飽和磁束密度をその理論値からほとんど低下させることなく、効率よく製造できる方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、主成分として Co と Fe とを含有する合金からなる軟磁性薄膜を、陰極室と、隔膜又は塩橋によってこの陰極室と電荷移動可能に但し Fe イオンの透過を阻止するように隔離された陽極室とを有するめっき槽を使用し、上記陰極室に Co イオンと2価の Fe イオンとを含むめっき液を収容し、このめっき液に被めっき物を浸漬すると共に、上記陽極室に電解液を収容し、この電解液にアノードを浸漬して電気めっきすることにより、めっき液とアノードが隔離されているので、アノードにより2価の Fe イオンが酸化されることがほとんどなく、故に3価の Fe イオンに由来する水酸化物等が軟磁性薄膜に取り込まれることが実質的にないため、飽和磁束密度の低下が抑制され、これにより従来にない高い飽和磁束密度を有する軟磁性薄膜を製造することができることを見出した。

【0012】

また、主成分として Co と Fe とを含有する合金からなる軟磁性薄膜を、Co イオンと2価の Fe イオンとを含むめっき液を用い、このめっき液に被めっき物と溶解性アノードを浸漬して電気めっきすれば、アノードが溶解するため、2価の Fe イオンの酸化がほとんど起こらず、故に3価の Fe イオンに由来する水酸化物等が軟磁性薄膜に取り込まれることが実質的にないため、飽和磁束密度の低下が抑制され、これにより従来にない高い飽和磁束密度を有する軟磁性薄膜を製造することができることを見出し、本発明をなすに至った。

【0013】

即ち、本発明は、

(1) 主成分として Co と Fe とを含有する合金からなる軟磁性薄膜を製造する方法であって、陰極室と、隔膜又は塩橋によってこの陰極室と電荷移動可能に但し Fe イオンの透過を阻止するように隔離された陽極室とを有するめっき槽を使用し、上記陰極室に Co イオンと2価の Fe イオンとを含むめっき液を収容し、このめっき液に被めっき物を浸漬すると共に、上記陽極室に電解液を収容し、この電解液にアノードを浸漬して電気めっきすることを特徴とする軟磁性薄膜の製造方法、

(2) 主成分として Co と Fe とを含有する合金からなる軟磁性薄膜を製造する方法であって、Co イオンと2価の Fe イオンとを含むめっき液を用い、このめっき液に被めっき物と溶解性アノードを浸漬して電気めっきすることを特徴とする軟磁性薄膜の製造方法、

(3) 上記電気めっきをパルス電流にて行うことを特徴とする(1)又は(2)記載の軟磁性薄膜の製造方法。

(4) 電気めっきにより膜を成膜後、更に、この膜を100～550℃の温度で熱処理することを特徴とする(1)乃至(3)のいずれか1項記載の軟磁性薄膜の製造方法、

(5) 軟磁性薄膜のCo及びFeの含有量が、 $5\text{at}\% \leq \text{Co} \leq 70\text{at}\%$ 、 $30\text{at}\% \leq \text{Fe} \leq 95\text{at}\%$ の範囲であることを特徴とする(1)乃至(4)のいずれか1項記載の軟磁性薄膜の製造方法、

(6) 軟磁性薄膜の飽和磁束密度が2.0T以上であることを特徴とする(1)乃至(5)のいずれか1項記載の軟磁性薄膜の製造方法、及び

(7) (1)乃至(6)のいずれか1項記載の方法により製造した軟磁性薄膜を提供する。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、主成分としてCoとFeとを含有する合金からなる軟磁性薄膜を、その飽和磁束密度の理論値からほとんど低下させることなく製造でき、高い飽和磁束密度を有する軟磁性薄膜を効率よく製造することができ、特に、電気めっきにより薄膜を成膜した後、この膜に、更に熱処理を施すことにより、高い飽和磁束密度を有していながら低保磁力であるという特に優れた特性を有する軟磁性薄膜を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

まず、本発明における第1の態様である軟磁性薄膜の製造方法について説明する。

本発明の第1の態様である軟磁性薄膜の製造方法は、主成分としてCoとFeとを含有する合金からなる軟磁性薄膜を、陰極室と、隔膜又は塩橋によってこの陰極室と電荷移動可能に但しFeイオンの透過を阻止するように隔離された陽極室とを有するめっき槽を使用し、上記陰極室にCoイオンと2価のFeイオンとを含むめっき液を収容し、このめっき液に被めっき物を浸漬すると共に、上記陽極室に電解液を収容し、この電解液にアノードを浸漬して電気めっきすることにより製造するものである。

【0016】

この第1の態様の方法として具体的には、例えば、隔膜をめっき浴と電解液との間を仕切るように設けてめっきする方法が挙げられる。より具体的には、図1に示されるように、めっき槽2を隔膜1で2つに仕切って各々陰極室31、陽極室41とし、陰極室31にはめっき液3、陽極室41には電解液4を収容し、めっき液3には被めっき物5、電解液4にはアノード6を各々浸漬し、被めっき物5とアノード6との間に電源7より電流を流して被めっき物5上に軟磁性薄膜を形成する方法が挙げられる。

【0017】

このように、アノードをめっき液とは異なる電解液に浸漬して電気めっきすることにより、アノードは直接めっき液と接触しないので、アノードによりめっき液中の2価のFeイオンが酸化されることがない。従って、製造される軟磁性薄膜には2価のFeイオンが酸化されることにより生成した3価のFeイオンに由来する水酸化物等が取り込まれることがなく、理論値に極めて近い飽和磁束密度を有する軟磁性薄膜を製造することができる。

【0018】

また、この第1の態様の方法としては、図1に示されるような方法に限定されるものではなく、例えば、図2に示されるように、陽極室41をなす容器状の隔膜1に電解液4を収容し、この隔膜1をめっき液3を収容した陰極室31のめっき液3中に浸漬し、めっき液3には被めっき物5、電解液4にはアノード6を各々浸漬し、被めっき物5とアノード6との間に電源7より電流を流して被めっき物5上に軟磁性薄膜を形成する方法、また、図3に示されるように、陰極室31及び陽極室41を隔膜1を介して連結し、陰極室31にはめっき液3、陽極室41には電解液4を各々収容し、めっき液3には被めっき物5、電解液4にはアノード6を各々浸漬し、被めっき物5とアノード6との間に電源7より電

流を流して被めっき物 5 上に軟磁性薄膜を形成する方法なども挙げられる。

【0019】

これらの場合のように、めっき液と電解液とを隔膜によって隔離する場合、このような隔膜としては、多孔性プラスチック、多孔性ガラス、多孔性セラミックス、半透膜など、めっき液と電解液との間の電荷の移動は可能とするが、Fe イオンの透過は阻止する材質のものをを用いることが好ましい。特に、半透膜を用いることが望ましく、このようなものとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン化合物やポリパーフルオロエチレンスルホン化物からなる透析用半透膜を挙げることができる。

【0020】

更に、この第 1 の態様の方法としては、図 4 に示されるように、陰極室 3 1 及び陽極室 4 1 に各々めっき液 3 と電解液 4 を収容し、めっき液 3 には被めっき物 5、電解液 4 にはアノード 6 を各々浸漬し、めっき液 3 と電解液 4 との間に塩橋 1 1 をその端部を各々の液に接触させて架橋し、被めっき物 5 とアノード 6 との間に電源 7 より電流を流して被めっき物 5 上に軟磁性薄膜を形成する方法なども挙げられる。

【0021】

この場合のように、陰極室と陽極室とを独立して設け、めっき液と電解液との電荷の移動を塩橋を架橋することにより可能とする場合、このような塩橋としては、飽和塩化カリウム溶液を寒天などで固めたものなどを好ましく用いることができる。

【0022】

この第 1 の態様において、アノードを浸漬する電解液としては、導電性があれば特に限定されず、導通を与えることができる硫酸、塩化ナトリウムなどの電解質を含む水溶液のような上記めっき液のアニオンと同じアニオンを有し、カチオンが水素イオン又はアルカリ金属イオンであるものが好ましい。また、上記めっき液と同様のものをを用いることも可能である。しかし、電解液中ではめっきが行われないのであるから、めっきする金属のイオンを含んでいる必要はないので、上記のような導通を与えられる電解質さえ含んでいれば十分である。また、この第 1 の態様の場合、アノードとしては、不溶性陽極（不溶性アノード）、例えば、白金、パラジウム白金、白金めっきチタン、カーボンなどが挙げられる。なお、コバルトも使用可能であり、溶解性アノード、不溶性アノードのいずれをも使用し得る。

【0023】

次に、本発明における第 2 の態様である軟磁性薄膜の製造方法について説明する。

本発明の第 2 の態様である軟磁性薄膜の製造方法は、主成分として Co と Fe とを含有する合金からなる軟磁性薄膜を、Co イオンと 2 価の Fe イオンとを含むめっき液を用い、このめっき液に被めっき物と溶解性アノードを浸漬して電気めっきすることにより製造するものである。

【0024】

本発明の方法として具体的には、図 5 に示されるように、めっき槽 2 にめっき液 3 を収容し、このめっき液 3 に被めっき物 5、溶解性アノード 6 1 を各々浸漬し、被めっき物 5 と溶解性アノード 6 1 との間に電源 7 より電流を流して被めっき物 5 上に軟磁性薄膜を形成する方法が挙げられる。

【0025】

このように、溶解性アノードを用いることにより、めっき中にアノードが溶解し、これによりアノードがめっき液と接していてもアノードによりめっき液中の 2 価の Fe イオンが酸化されることがない。従って、製造される軟磁性薄膜には 2 価の Fe イオンが酸化されることにより生成した 3 価の Fe イオンに由来する水酸化物等が取り込まれることがなく、理論値に極めて近い飽和磁束密度を有する軟磁性薄膜を製造することができる。

【0026】

この第 2 の態様の場合、溶解性アノードとしては、コバルト、鉄又はこれらの合金が好ましい。

【0027】

本発明の方法に用いるめっき液としては、 Co イオンと2価の Fe イオンを含むものを用いる。これらの金属イオンの供給源としては、水溶性コバルト塩、水溶性鉄(II)塩を用いることが好ましく、 Co 又は Fe (2価)の硫酸塩、塩化物、スルファミン酸塩、酢酸塩、硝酸塩などの水溶性塩を用いることができる。めっき液中の金属イオン濃度は、所用の磁気特性が得られるように選択すればよく、特に限定されないが、各々の金属塩濃度を $0.01 \sim 1.5 \text{ mol/dm}^3$ 、特に $0.01 \sim 0.3 \text{ mol/dm}^3$ 、とりわけ $0.01 \sim 0.1 \text{ mol/dm}^3$ とすることが好ましく、また、総金属イオン濃度としては $0.02 \sim 3.0 \text{ mol/dm}^3$ 、特に $0.02 \sim 0.6 \text{ mol/dm}^3$ 、とりわけ $0.02 \sim 0.2 \text{ mol/dm}^3$ とすることが好ましい。

【0028】

また、上記めっき液には、塩化アンモニウム等の導電性塩、ホウ酸等の緩衝剤、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の界面活性剤を常用量で添加することができる。

【0029】

一方、応力緩和剤、光沢剤として用いられるサッカリン等のイオウを含有する化合物は添加しないことが望ましい。これらを用いると膜中にイオウの共析が起き、耐食性の劣化が懸念されるためである。

【0030】

なお、上記めっき液は、空气中に曝されることにより溶液に溶け込んだ酸素により、わずかながら酸化する可能性があるが、これを抑制する目的で、軟磁性薄膜の飽和磁束密度等の磁気特性に影響を与えない程度に、アスコルビン酸、次亜リン酸、ジメチルアミンボラン、チオ尿素、あるいはそれらの塩、誘導体などの還元剤を添加することができる。この場合、上記還元剤の添加量は、還元剤の種類により適宜決定されるが、 0.01 mol/dm^3 以下とすることが好ましい。

【0031】

本発明のめっき液の pH は酸性から弱酸性であることが好ましく、 $\text{pH} = 1 \sim 6$ 、特に $\text{pH} = 1.8 \sim 4$ とすることが好ましい。また、めっき浴の温度は、 $5 \sim 30^\circ\text{C}$ が望ましい。

【0032】

本発明の方法において、被めっき物としては、薄膜磁気ヘッド、薄膜インダクタ、薄膜トランスなどの電子部品において、軟磁性薄膜を形成する公知の素地基板を用いることができ、素地基板が金属の場合はそのまま、ガラス基板等の非導電材料の場合は、予めスパッタリングや無電解めっき等により被めっき面に導電膜等を設けて用いることができる。

【0033】

また、本発明の方法においては、回転ディスク電極(RDE)やパドル装置等を用いて定量的に攪拌しながら、陰極電流密度が $3 \sim 30 \text{ mA/cm}^2$ の範囲で電気めっきすることが望ましい。また、被めっき物を回転又は揺動させてめっきすることもできる。但し、エアバブリングによる攪拌はめっき液の酸化を引き起こすおそれがあるため避けた方がよい。なお、めっきにより製造する軟磁性薄膜の膜厚は、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。

【0034】

また、本発明の方法においては、パルス電流を用いて電気めっきすることができる。パルス電流を用いることで、結晶性のよい薄膜の製造が可能となる。また、パルス電流を用いれば電流密度を比較的高くすることができ、パルス電流密度を $30 \sim 300 \text{ mA/cm}^2$ 、特に $50 \sim 200 \text{ mA/cm}^2$ とすることが可能である。また、パルス電流密度、パルス時間及びデューティー比の各々が薄膜特性に与える影響は独立しておらず、互に関連するため、パルス時間、デューティー比をパルス電流密度に応じて適宜設定する必要があるが、例えば、パルス時間は $0.001 \sim 0.1$ 秒、デューティー比は $0.01 \sim 0.5$ が望ましい。

【0035】

本発明の方法によれば、CoとFeとを主成分とする合金からなる軟磁性薄膜を、その合金の飽和磁束密度の理論値からほとんど低下させることなく、効率よく製造でき、めっき液に多量の2価のFeイオンを用いる場合に好適である。特に、Co及びFeの含有量が $5\text{ at \%} \leq \text{Co} \leq 70\text{ at \%}$ 、 $30\text{ at \%} \leq \text{Fe} \leq 95\text{ at \%}$ の範囲である軟磁性薄膜を製造する場合に好適であり、この場合、飽和磁束密度が2.0 T以上、特に2.1 T以上、とりわけ2.2 T以上の軟磁性薄膜を製造することができる。

【0036】

また、本発明の方法は、Co及びFeの含有量が $30\text{ at \%} \leq \text{Co} \leq 50\text{ at \%}$ 、 $50\text{ at \%} \leq \text{Fe} \leq 70\text{ at \%}$ の範囲である軟磁性薄膜を製造する場合に更に好適であり、この場合、飽和磁束密度が2.3 T以上、特に2.35 T以上、とりわけ2.4 T程度の軟磁性薄膜を製造することができる。

【0037】

本発明の軟磁性薄膜は、CoとFeとを主成分として含有する合金からなるものであるが、特に、CoとFe以外の成分を実質的に含まないものであることが好ましい。しかしこれに限定されるものではなく、その他の金属成分を含有するものでもよい。例えば、保磁力を小さくする目的でNiを添加したり、軟磁性薄膜の耐食性を向上したり、硬度を変化させたりする目的で、W、Mo、Cr等の非磁性金属元素を共析させて含有させることもできる。この場合は、前述のめっき液中に所望の金属元素を含むイオン、又は金属元素を含むオキソ酸若しくはオキソ酸塩を添加してめっきすればよい。

【0038】

なお、めっき膜に一軸異方性を付与し、異方性磁界の大きさを制御するために、従来公知の方法、例えば、一方向磁界中でめっきする方法、直交磁界中でめっきする方法等を適用することができる。

【0039】

更に、本発明の方法により製造された軟磁性薄膜に熱処理を加えることによって、磁気特性の安定化を図ることができる。特に、得られたCoとFeとを含有する合金からなる軟磁性薄膜を $100 \sim 550^\circ\text{C}$ 、特に $250 \sim 500^\circ\text{C}$ で熱処理することが好ましく、これによって保磁力を低下させることができる。特に、パルス電流を用いて作製しためっき膜は結晶性がよいために、パルス電流を用いずに作製しためっき膜に比べより保磁力を低下させることができる。熱処理時間は15分～2時間程度でよく、特に30分～1時間が好ましい。また、熱処理の雰囲気は、空气中、窒素やアルゴン等の不活性ガス中又は真空中などとすることができ、特に真空中が好ましい。この熱処理については、デバイスを作製する工程で加えることも可能である。更に、このときに磁場中で熱処理を行うことが望ましく、そのときの印可磁界は $20 \sim 500\text{ Oe}$ が好ましい。このように熱処理を磁場で行えば、めっき膜に一軸異方性を付与し、異方性磁界の大きさを制御することが可能である。

【実施例】**【0040】**

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0041】

なお、以下の実施例及び比較例においては、軟磁性薄膜を成膜する基板として、 $8\text{ }\mu\text{m}$ 厚のCu箔及び 0.3 mm 厚のガラス上にスパッタリングによりTi膜及びNiFe合金膜を積層したものをを用いた。

【0042】**[実施例1]**

図4に示されるようなめっき装置を用い、下記めっき液及びめっき条件で電気めっき法により基板上にCoFe合金からなる軟磁性薄膜($1\text{ }\mu\text{m}$)を製造した。なお、アノードには白金、塩橋には飽和塩化カリウム水溶液を寒天で固めたもの、電解液には 10 vol

%硫酸水溶液を用いた。

【0043】

めっき液

硫酸コバルト	0.055~0.06 mol/dm ³
硫酸鉄 (II)	0.04~0.045 mol/dm ³
ホウ酸	0.4 mol/dm ³
塩化アンモニウム	0.4 mol/dm ³
ドデシル硫酸ナトリウム	0.01 g/dm ³
pH	2.3

【0044】

めっき条件

めっき液温度	18℃
陰極電流密度	20 mA/cm ²
回転ディスク電極 (RDE) 攪拌	1,000 rpm

【0045】

得られた軟磁性薄膜の磁気特性 (飽和磁束密度) は振動試料型磁力計、膜組成は蛍光 X 線及び誘導結合プラズマ発光分析法により評価した。結果を表 1 に示す。

【0046】

[実施例 2]

実施例 1 のめっき液において、硫酸コバルトを 0.05~0.055 mol/dm³、硫酸鉄 (II) を 0.045~0.05 mol/dm³ とした以外は、実施例 1 と同様の方法で軟磁性薄膜 (1 μm) を製造し、得られた軟磁性薄膜の磁気特性及び膜組成を評価した。結果を表 1 に示す。

【0047】

[実施例 3]

実施例 1 のめっき液において、硫酸コバルトを 0.045~0.05 mol/dm³、硫酸鉄 (II) を 0.05~0.055 mol/dm³ とした以外は、実施例 1 と同様の方法で軟磁性薄膜 (1 μm) を製造し、得られた軟磁性薄膜の磁気特性及び膜組成を評価した。結果を表 1 に示す。

【0048】

[実施例 4]

実施例 1 のめっき液において、硫酸コバルトを 0.035~0.04 mol/dm³、硫酸鉄 (II) を 0.06~0.065 mol/dm³ とした以外は、実施例 1 と同様の方法で軟磁性薄膜 (1 μm) を製造し、得られた軟磁性薄膜の磁気特性及び膜組成を評価した。結果を表 1 に示す。

【0049】

[実施例 5]

実施例 1 のめっき液において、硫酸コバルトを 0.09~0.095 mol/dm³、硫酸鉄 (II) を 0.005~0.01 mol/dm³ とした以外は、実施例 1 と同様の方法で軟磁性薄膜 (1 μm) を製造し、得られた軟磁性薄膜の磁気特性及び膜組成を評価した。結果を表 1 に示す。

【0050】

[実施例 6]

図 2 に示されるようなめっき装置を用い、下記めっき液及びめっき条件で電気めっき法により基板上に CoFe 合金からなる軟磁性薄膜 (1 μm) を製造した。なお、アノードにはルテニウム白金合金、隔膜にはナフィオン (商品名 デュポン社製半透膜)、電解液には 10 vol % 硫酸水溶液を用いた。

【0051】

めっき液

硫酸コバルト	0.05~0.055 mol/dm ³
--------	--------------------------------

硫酸鉄 (I I)	0.045 ~ 0.05 mol / dm ³
ホウ酸	0.4 mol / dm ³
塩化アンモニウム	0.4 mol / dm ³
ドデシル硫酸ナトリウム	0.01 g / dm ³
pH	2.3

【0052】

めっき条件

めっき液温度	18℃
陰極電流密度	20 mA / cm ²
パドル攪拌	100 rpm

【0053】

得られた軟磁性薄膜の磁気特性（飽和磁束密度）は振動試料型磁力計、膜組成は蛍光X線及び誘導結合プラズマ発光分析法により評価した。結果を表1に示す。

【0054】

[実施例7]

図3に示されるようなめっき装置を用い、下記めっき液及びめっき条件で電気めっき法により基板上にCoFe合金からなる軟磁性薄膜（1 μm）を製造した。なお、アノードには白金、隔膜には多孔性ガラス、電解液には10 vol % 硫酸水溶液を用いた。

【0055】

めっき液

硫酸コバルト	0.05 ~ 0.055 mol / dm ³
硫酸鉄 (I I)	0.045 ~ 0.05 mol / dm ³
ホウ酸	0.4 mol / dm ³
塩化アンモニウム	0.4 mol / dm ³
ドデシル硫酸ナトリウム	0.01 g / dm ³
pH	2.3

【0056】

めっき条件

めっき液温度	18℃
陰極電流密度	20 mA / cm ²
回転ディスク電極 (RDE) 攪拌	1,000 rpm

【0057】

得られた軟磁性薄膜の磁気特性（飽和磁束密度）は振動試料型磁力計、膜組成は蛍光X線及び誘導結合プラズマ発光分析法により評価した。結果を表1に示す。

【0058】

[実施例8]

図5に示されるようなめっき装置を用い、下記めっき液及びめっき条件で電気めっき法により基板上にCoFe合金からなる軟磁性薄膜（1 μm）を製造した。なお、溶解性アノードにはコバルトを用いた。

【0059】

めっき液

硫酸コバルト	0.045 ~ 0.05 mol / dm ³
硫酸鉄 (I I)	0.05 ~ 0.055 mol / dm ³
ホウ酸	0.4 mol / dm ³
塩化アンモニウム	0.4 mol / dm ³
ドデシル硫酸ナトリウム	0.01 g / dm ³
pH	2.3

【0060】

めっき条件

めっき液温度	18℃
--------	-----

陰極電流密度 20 mA/cm^2

回転ディスク電極 (RDE) 攪拌 $1,000 \text{ rpm}$

【0061】

得られた軟磁性薄膜の磁気特性 (飽和磁束密度) は振動試料型磁力計、膜組成は蛍光 X 線及び誘導結合プラズマ発光分析法により評価した。結果を表 1 に示す。

【0062】

[比較例 1]

図 6 に示されるような、隔膜、塩橋及び電解液を用いず、被めっき物 (基板) 5 と不溶性アノード 6 2 を共にめっき液 3 に浸漬するめっき装置を用い、下記めっき液及びめっき条件で電気めっき法により基板上に CoFe 合金からなる軟磁性薄膜 ($1 \mu\text{m}$) を製造した。なお、不溶性アノードには白金を用いた。また、図 6 中、2 はめっき容器、7 は電源である。

【0063】

めっき液

硫酸コバルト $0.045 \sim 0.05 \text{ mol/dm}^3$

硫酸鉄 (II) $0.05 \sim 0.055 \text{ mol/dm}^3$

ホウ酸 0.4 mol/dm^3

塩化アンモニウム 0.4 mol/dm^3

ドデシル硫酸ナトリウム 0.01 g/dm^3

pH 2.3

【0064】

めっき条件

めっき液温度 18°C

陰極電流密度 20 mA/cm^2

回転ディスク電極 (RDE) 攪拌 $1,000 \text{ rpm}$

【0065】

得られた軟磁性薄膜の磁気特性 (飽和磁束密度) は振動試料型磁力計、膜組成は蛍光 X 線及び誘導結合プラズマ発光分析法により評価した。結果を表 1 に示す。

【0066】

[比較例 2]

図 6 に示されるような、隔膜、塩橋及び電解液を用いず、被めっき物 (基板) 5 と不溶性アノード 6 2 を共にめっき液 3 に浸漬するめっき装置を用い、下記めっき液及びめっき条件で電気めっき法により基板上に CoFe 合金からなる軟磁性薄膜 ($1 \mu\text{m}$) を製造した。なお、不溶性アノードにはルテニウム白金合金を用いた。

【0067】

めっき液

硫酸コバルト $0.045 \sim 0.05 \text{ mol/dm}^3$

硫酸鉄 (II) $0.05 \sim 0.055 \text{ mol/dm}^3$

ホウ酸 0.4 mol/dm^3

塩化アンモニウム 0.4 mol/dm^3

ドデシル硫酸ナトリウム 0.01 g/dm^3

pH 2.3

【0068】

めっき条件

めっき液温度 18°C

陰極電流密度 20 mA/cm^2

パドル攪拌 100 rpm

【0069】

得られた軟磁性薄膜の磁気特性 (飽和磁束密度) は振動試料型磁力計、膜組成は蛍光 X 線及び誘導結合プラズマ発光分析法により評価した。結果を表 1 に示す。

【0070】

【表1】

	実施例								比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
組成										
Co[at%]	68	40	32	20	91	40	41	35	41	40
Fe[at%]	32	60	68	80	9	60	59	65	59	60
飽和磁束密度										
測定値[T]	2.2	2.4	2.4	2.3	1.9	2.4	2.4	2.4	2.0	2.1
理論値[T]	2.2	2.4	2.4	2.3	1.9	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4

【0071】

[実施例9～14]

実施例3と同様の方法により薄膜を成膜し、次いで下記条件で熱処理を施して（実施例10～14）軟磁性薄膜を得た。この膜の膜組成を蛍光X線及び誘導結合プラズマ発光分析法により評価したところCo33at%、Fe67at%であった。この膜の軟磁性薄膜の磁気特性（飽和磁束密度、保磁力）を振動試料型磁力計にて評価した。結果を表2に示す。

【0072】

印可磁界 基板に直交で500Oe

熱処理温度 処理なし, 250, 300, 350, 400℃, 450℃

昇温速度 10℃/分

熱処理時間 1時間

冷却 自然放冷

【0073】

【表2】

	実施例					
	9	10	11	12	13	14
熱処理温度[℃]	処理なし	250	300	350	400	450
飽和磁束密度Bs[T]	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
保磁力[Oe]	15	14	11	9	8	10

【0074】

このように、熱処理を行うことで高い飽和磁束密度を維持したまま低保磁力化が可能である。

【0075】

[実施例15]

図4に示されるようなめっき装置を用い、下記めっき液及びめっき条件でパルス電流を用いた電気めっき法により基板上にCoFe合金からなる軟磁性薄膜（1μm）を製造した。なお、アノードには白金、塩橋には飽和塩化カリウム水溶液を寒天で固めたもの、電解液には10vol%硫酸水溶液を用いた。

【0076】

めっき液

硫酸コバルト 0.045～0.05mol/dm³硫酸鉄（II） 0.05～0.055mol/dm³ホウ酸 0.4mol/dm³塩化アンモニウム 0.4mol/dm³ドデシル硫酸ナトリウム 0.01g/dm³

pH 2.3

【0077】

めっき条件

めっき液温度 18℃

回転ディスク電極 (RDE) 攪拌 1,000 rpm

パルス電流密度 75 mA/cm²

パルス時間 0.01 秒

デューティー比 0.1

【0078】

得られた軟磁性薄膜の磁気特性（飽和磁束密度）は振動試料型磁力計、膜組成は蛍光 X 線及び誘導結合プラズマ発光分析法により評価した。結果を表 3, 4 に示す。

【0079】

[実施例 16]

図 5 に示されるようなめっき装置を用い、下記めっき液及びめっき条件でパルス電流を用いた電気めっき法により基板上に CoFe 合金からなる軟磁性薄膜 (1 μm) を製造した。なお、溶解性アノードにはコバルトを用いた。

【0080】

めっき液硫酸コバルト 0.045 ~ 0.05 mol/dm³硫酸鉄 (II) 0.05 ~ 0.055 mol/dm³ホウ酸 0.4 mol/dm³塩化アンモニウム 0.4 mol/dm³ドデシル硫酸ナトリウム 0.01 g/dm³

pH 2.3

【0081】

めっき条件

めっき液温度 18℃

回転ディスク電極 (RDE) 攪拌 1,000 rpm

パルス電流密度 75 mA/cm²

パルス時間 0.01 秒

デューティー比 0.1

【0082】

得られた軟磁性薄膜の磁気特性（飽和磁束密度）は振動試料型磁力計、膜組成は蛍光 X 線及び誘導結合プラズマ発光分析法により評価した。結果を表 3, 4 に示す。

【0083】

[実施例 17]

パルス電流密度を 100 mA/cm² とした以外は、実施例 16 と同様の方法で軟磁性薄膜 (1 μm) を製造し、得られた軟磁性薄膜の磁気特性及び膜組成を評価した。結果を表 3, 4 に示す。

【0084】

【表 3】

	実施例		
	15	16	17
組成			
Co[at%]	37	37	35
Fe[at%]	63	63	65
飽和磁束密度			
測定値[T]	2.4	2.4	2.4
理論値[T]	2.4	2.4	2.4

【0085】

[実施例 18 ~ 20]

実施例 15～17と同様の方法により薄膜を成膜し、次いで下記条件で熱処理を施して各々軟磁性薄膜を得た（実施例 18～20）。この膜の膜組成を蛍光 X 線及び誘導結合プラズマ発光分析法により評価したところ Co 37 at %、Fe 63 at %（実施例 18）、Co 37 at %、Fe 63 at %（実施例 19）、Co 35 at %、Fe 65 at %（実施例 20）であった。この膜の軟磁性薄膜の磁気特性（飽和磁束密度、保磁力）を振動試料型磁力計にて評価した。結果を表 4 に示す。

【0086】

印可磁界 基板に直交で 500 Oe

熱処理温度 400℃

昇温速度 10℃/分

熱処理時間 1時間

冷却 自然放冷

【0087】

【表 4】

	実施例					
	15	16	17	18	19	20
熱処理温度[℃]	処理なし	処理なし	処理なし	400	400	400
飽和磁束密度Bs[T]	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
保磁力[Oe]	15	14	15	7	7	5

【0088】

このように、パルス電流を用いた電気めっきにより得た薄膜に熱処理を行うことで高い飽和磁束密度を維持したまま更なる低保磁力化が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図 1】本発明の軟磁性薄膜の製造方法の第 1 の態様により軟磁性薄膜を製造するためのめっき装置の一例を示す概略図である。

【図 2】本発明の軟磁性薄膜の製造方法の第 1 の態様により軟磁性薄膜を製造するためのめっき装置の他の一例を示す概略図である。

【図 3】本発明の軟磁性薄膜の製造方法の第 1 の態様により軟磁性薄膜を製造するためのめっき装置の別の一例を示す概略図である。

【図 4】本発明の軟磁性薄膜の製造方法の第 1 の態様により軟磁性薄膜を製造するためのめっき装置の更に別の一例を示す概略図である。

【図 5】本発明の軟磁性薄膜の製造方法の第 2 の態様により軟磁性薄膜を製造するためのめっき装置の一例を示す概略図である。

【図 6】比較例 1、2 で用いた従来のめっき装置を示す概略図である。

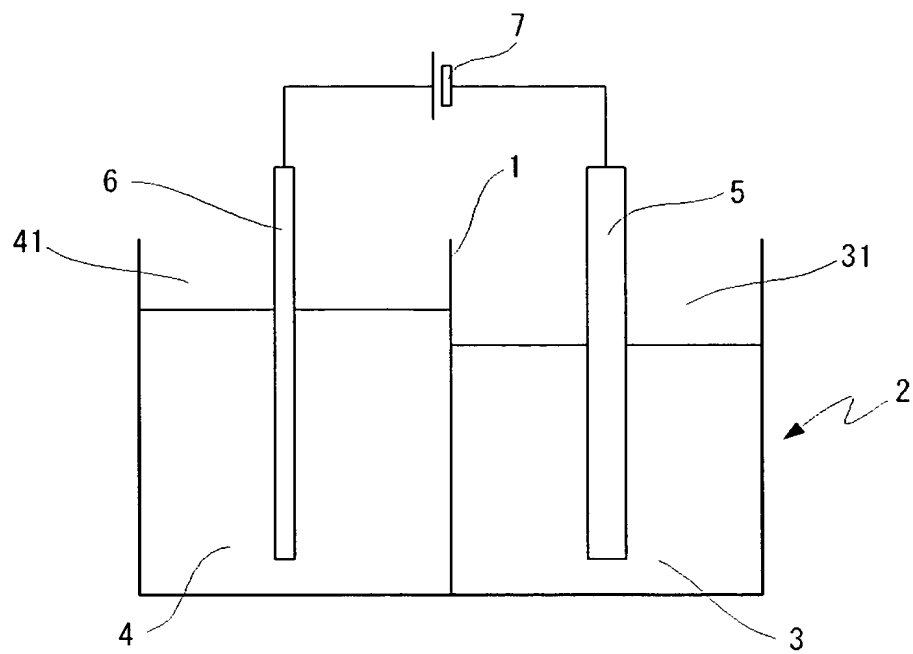
【符号の説明】

【0090】

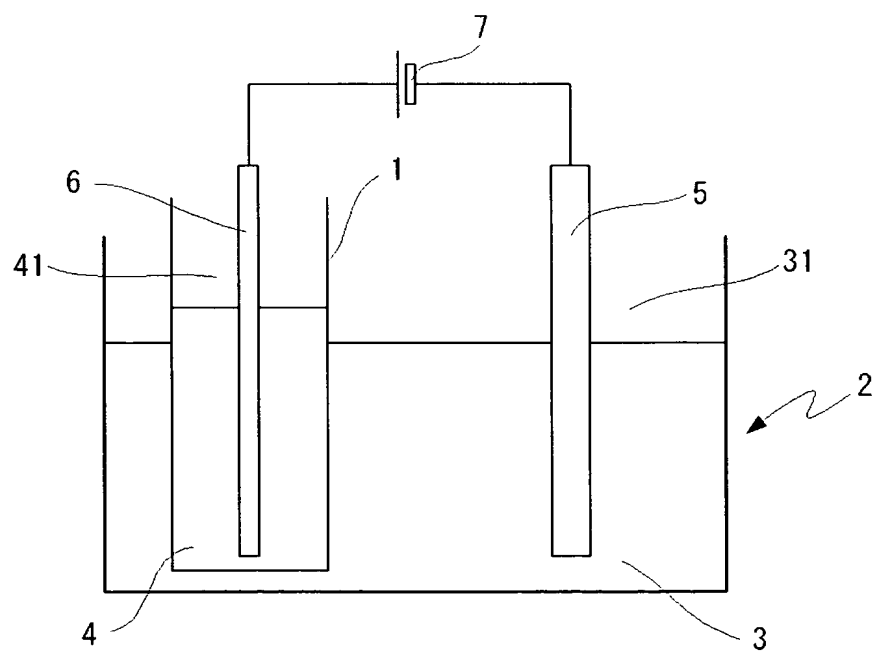
- 1 隔膜
- 11 塩橋
- 2 めっき槽
- 3 めっき液
- 31 陰極室
- 4 電解液
- 41 陽極室
- 5 被めっき物（基板）
- 6 アノード
- 61 溶解性アノード
- 62 不溶性アノード
- 7 電源

【書類名】 図面

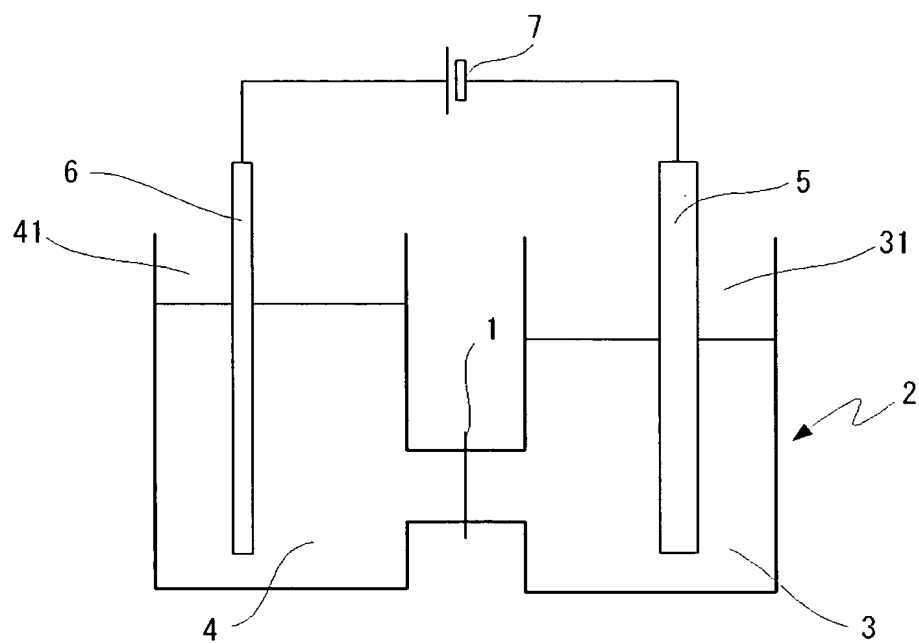
【図 1】



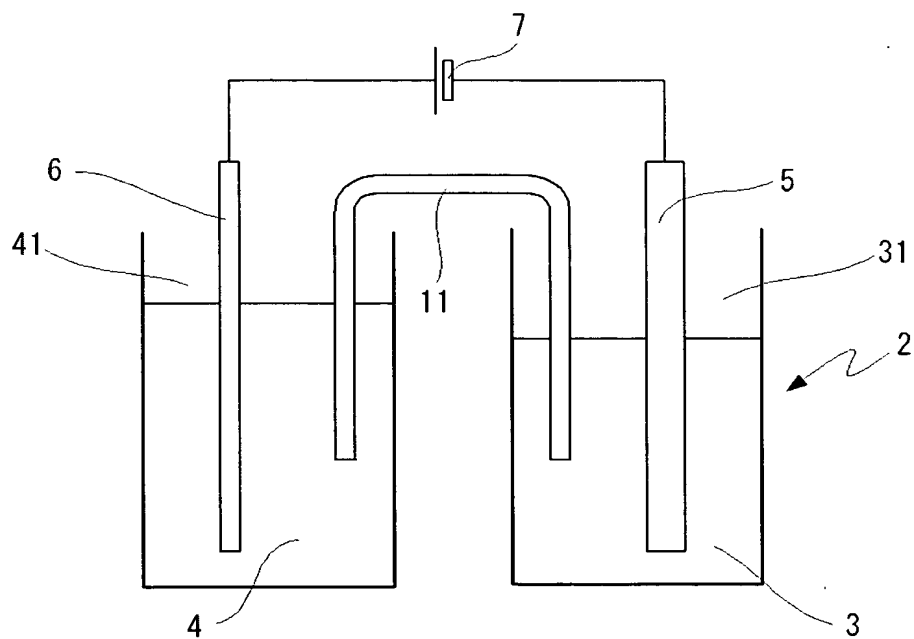
【図 2】



【図 3】

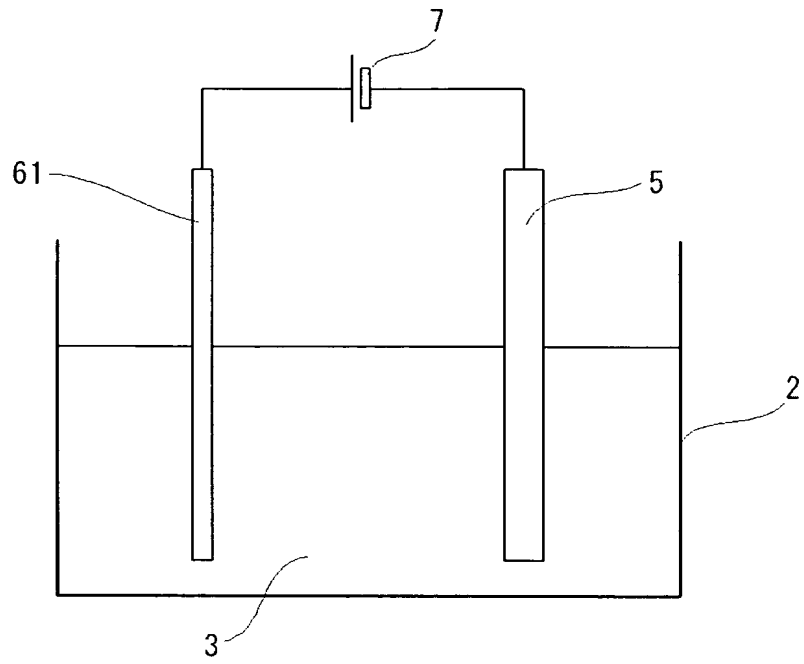


【図 4】

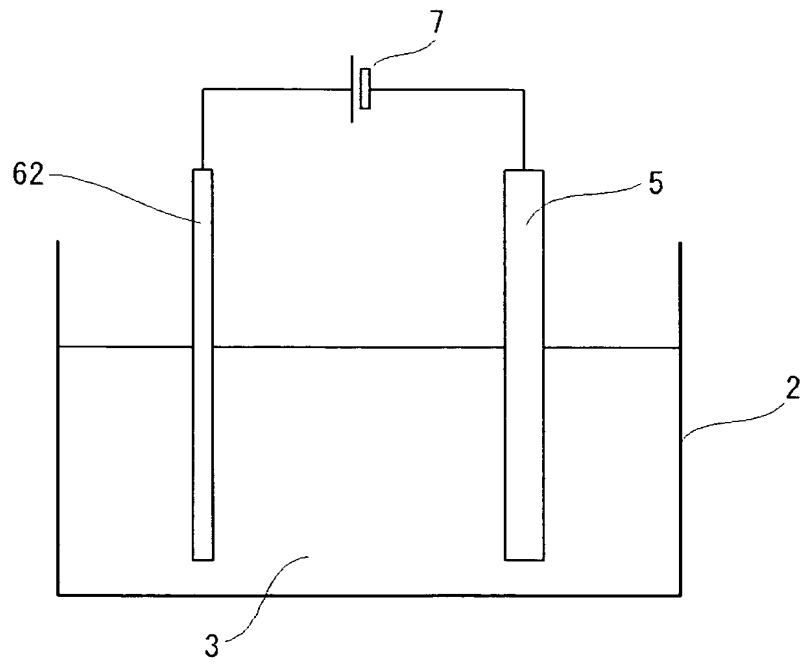




【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 陰極室と、隔膜又は塩橋によってこの陰極室と電荷移動可能に但しFeイオンの透過を阻止するように隔離された陽極室とを有するめっき槽を使用し、上記陰極室にCoイオンと2価のFeイオンを含むめっき液を収容し、このめっき液に被めっき物を浸漬すると共に、上記陽極室に電解液を収容し、この電解液にアノードを浸漬して電気めっきすることを特徴とする軟磁性薄膜の製造方法、及びCoイオンと2価のFeイオンを含むめっき液を用い、このめっき液に被めっき物と溶解性アノードを浸漬して電気めっきすることを特徴とする軟磁性薄膜の製造方法。

【効果】 本発明によれば、主成分としてCoとFeとを含有する合金からなる軟磁性薄膜を、その飽和磁束密度の理論値からほとんど低下させることなく製造でき、高い飽和磁束密度を有する軟磁性薄膜を効率よく製造することができる。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 3 5 8 9 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [8 9 9 0 0 0 0 6 8]

1. 変更年月日	1 9 9 9 年 9 月 1 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 0 4 番地
氏 名	学校法人早稲田大学